

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-024917

(43)Date of publication of application : 02.02.1993

Int.Cl.

C04B 35/49

C01G 53/00

C04B 35/00

H01L 41/187

Application number : 03-176755

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

Date of filing : 17.07.1991

(72)Inventor : WATANABE JUNICHI  
SOMETSUGU TAKAHIRO  
WATABE YOSHIYUKI  
SADAMURA SHIGERU

## PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

Abstract:

PROPOSE: To provide a material for actuator increased in electrical resistivity and piezoelectric constant, particularly a material for laminated piezoelectric element.

INSTITUTION: in a piezoelectric porcelain composition consisting of  $x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - (1-x-y)\text{Pb}(\frac{1}{3}\text{Nb}_2/3)\text{O}_3$ , the symbols (x) and (y) stand for 0.33-0.38 and 0.12-0.19, respectively, and at least one element among Mn, Cr, and Fe is incorporated by 0.01-1.0wt.% expressed in terms of  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectively.

## LEGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Date of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted into a patent]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES \*

The Patent Office is not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

---

AIMS

---

im(s)]

im 1] The piezoelectric-ceramics constituent which sets to  $0.33 \leq x \leq 0.38$  and  $0.12 \leq y \leq 0.19$ , and is characterized by the thing of Mn, Cr, and Fe for which a kind is converted into  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectively, and is contained 0.01 to 1.0% of the weight at least in the piezoelectric-ceramics constituent which consists of  $x\text{PbTiO}_3\text{-ZrO}_3\text{-(1-x-y) Pb(nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .

---

translation done.]

## NOTICES \*

an Patent Office is not responsible for any  
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.  
\*\* shows the word which can not be translated.  
the drawings, any words are not translated.

---

**TAILED DESCRIPTION**


---

**Tailed Description of the Invention]**

01]

[Industrial Application] About the piezoelectric-ceramics constituent which uses titanite-acid lead zirconate as a principal component, this invention relates to the piezoelectric-ceramics constituent excellent in insulation performance especially a piezo-electric property is size.

02]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a piezoelectric-ceramics constituent, since a piezoelectric constant is small, it makes a piezoelectric transducer the start, and what uses titanite-acid lead zirconate as a principal component is mainly used as an ingredient for actuators. However, the ingredient of this system has the fault of being hard to guarantee the repeatability of a property, and homogeneity, in order that piezoelectric may be [ / that it originates in the formation of the lead oxide at the time of baking, and is hard to obtain a precise sintered compact, and near the molten phase boundary (MPB) ] dependent on titanium and a zirconium presentation. There is a means to add elements, such as a means to permute a part of Pb by calcium, Sr, Mg, Ba, etc. of optimum dose in order to improve such a material, or La, Nd, Nb, Ta, Sb, Bi, Th, W. According to the former, a dielectric constant can be made into size, without increasing a piezo-electric property, on the other hand, according to the latter, polarization becomes easy, a piezoelectric constant increases and there is an advantage that aging becomes small. Many compound perovskite mold compounds, on the other hand, have two or more ion with which valences differ in the location of A or B as a ferroelectric of PbTiO<sub>3</sub> mold in parallel with amelioration of the above-mentioned titanite-acid lead zirconate were discovered. The researches and developments to the presentation of three components with this compound perovskite mold compound furthered energetically after that.

03]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] as the piezoelectric-ceramics constituent of the above-mentioned three-component system -- PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(nickel<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>) O<sub>3</sub> [ for example, ] -- there is a thing of a presentation. It is that the ingredient in which a molten phase boundary (MPB) has the property which is expanded to a line on a point and suits a larger application is obtained while the description of such a piezoelectric ceramics constituent of a three-component system has little evaporation of lead oxide and is easy to calcinate as compared with Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub> of the aforementioned component system. Since a piezo-electric distorted constant (d constant) is size very much in this system, the piezoelectric-ceramics constituent of said PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(nickel<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>) O<sub>3</sub> system is the best for piezoelectric ceramics for AKUETA components. The piezoelectric-ceramics constituent of said PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(nickel<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>) O<sub>3</sub> system has comparatively small electrical resistivity. For this reason, however, for example when the piezoelectric-ceramics constituent of said PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(nickel<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>) O<sub>3</sub> system is used as the component around 100 micrometers for much more thickness like a laminating mold piezoelectric device, there is a problem that it was unreliable to pull out or carry out dielectric breakdown of engine performance in which the electrical potential difference which can be impressed is small and sufficient, during an activity etc.

04] This invention solves the trouble which exists in the above-mentioned conventional technique, and while a piezo-electric property is size, electrical resistivity aims at offering the piezoelectric-ceramics constituent which fitted the charge of actuator lumber, especially the charge of laminating mold piezoelectric-device lumber in size.

05]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned problem, it sets to this invention. In the piezoelectric-ceramics constituent which consists of xPbTiO<sub>3</sub>-yPbZrO<sub>3</sub>-(1-x-y) Pb(nickel<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>) O<sub>3</sub> It was referred to as 0.33 ≤ x ≤ 0.38 and 0.12 ≤ y ≤ 0.19, and the technical means of Mn, Cr, and Fe of having converted a kind into MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively, and containing it 0.01 to 1.0% of the weight at least were adopted.

06]

action] choosing the presentation near a mol photograph pick phase boundary (MPB) of PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(nickel1/3Nb 2/3) O<sub>3</sub> system in this invention -- size -- a piezoelectric constant -- securing -- and manganese oxide, some oxide, and ferrous oxide -- at least -- a kind -- optimum dose \*\*\*\*\* -- the piezoelectric-ceramics constituent which fitted the charge of actuator lumber by measuring improvement in electrical resistivity by things is offered.

07]

ample] Hereafter, an example explains the effectiveness of this invention concretely.

08] (Example 1) Weighing capacity of the raw material of a lead oxide (PbO), titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), a zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>), nickel oxide (NiO), niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), and manganese oxide (MnO<sub>2</sub>) was carried out so that it might be set to chemical formula  $x\text{PbTiO}_3\text{-}y\text{PbZrO}_3\text{-(1-x-y) Pb(nickel1/3Nb 2/3) O}_3\text{+zwt\%MnO}_2$ , and this was mixed in the ball mill for 2 hours. Temporary quenching of the obtained mixture was carried out at 850 degrees C after temporary shaping and into air for 2 hours, and the ball mill ground further for 2 hours. The with a diameter die length mm die length of 20mm ] Plastic solid was created for this by press forming after granulation. Where this Plastic solid is sealed in the container which consists of an alumina or a magnesia, 1260-degree-C sintering of 5 hours in nitrogen was performed. The electrode which uses the obtained sintered compact as a component with a diameter [ of 10mm ] and a thickness of 0.8mm by cutting and polish processing, and becomes an ends side from Cr-Au about it was formed, the direct current voltage of 3kV/mm was impressed into the silicone oil, and polarization processing was formed.

09] A table 1 is set to  $z = 0.05$  in said chemical formula, and many properties at the time of changing the value of  $x$  and  $y$  are shown.

10]

table 1]

No.	x	y	$\epsilon T_{33}$	$K_F$	$-d_{31} (X10^{-12} \text{m/V})$	$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$
1	0.33	0.19	3350	0.58	231	$1.1X10^{13}$
2	0.35	0.18	5830	0.625	328	$3.9X10^{13}$
3	0.38	0.15	3480	0.61	247	$4.9X10^{13}$
4	0.35	0.15	6050	0.63	337	$5.1X10^{13}$
5	0.38	0.12	3520	0.605	247	$5.1X10^{13}$
6	0.36	0.12	3250	0.59	233	$2.1X10^{13}$
7	0.35	0.14	6390	0.585	321	$3.2X10^{13}$
※ 8	0.33	0.20	2310	0.59	195	$4.8X10^{13}$
※ 9	0.39	0.11	2050	0.54	168	$9.8X10^{13}$
※10	0.28	0.20	4350	0.43	195	$1.0X10^{14}$

11] No.1-7, many properties are size, especially in No.4, the piezo-electric distorted constant  $d_{31}$  shows  $-337 \times 10^{-12}$  m/V, and being the optimal as an object for actuator components is admitted so that clearly from the table 1 outside this invention. In addition, in No.8-10,  $d_{31}$  becomes  $-200 \times 10^{-12}$  or less m/V, and is unsuitable as an object for actuator components. That is, it is desirable to be referred to as  $0.33 \leq x \leq 0.38$  and  $0.12 \leq y \leq 0.19$  as the above-mentioned object for an actuator component. The dielectric constant ( $\epsilon T_{33}$ ) when carrying out specified quantity addition of MnO<sub>2</sub>, an electromechanical coupling coefficient ( $K_F$ ), a piezo-electric distorted constant ( $-d_{31}$ ), and electrical resistivity ( $\rho$ ) are shown in a table 2 three to 0.5 Pb (nickel1/3Nb 2/3) three to 0.15 PbZrO 0.35 PbTiO O<sub>3</sub>.

11]

table 2]

No.	MnO <sub>2</sub> 添加量	$\epsilon T_{33}$	K <sub>F</sub>	$-d_{31}(X10^{-12}m/V)$	$\rho (\Omega \cdot c)$
※11	0 wt%	6500	0.64	355	$1.1X10^{10}$
12	0.01	6100	0.635	341	$2.1X10^{12}$
4	0.05	6050	0.63	337	$5.1X10^{13}$
13	0.1	5900	0.625	330	$1.9X10^{14}$
14	0.5	5400	0.62	305	$5.1X10^{13}$
15	1.0	4900	0.59	270	$2.1X10^{13}$
※16	1.5	3300	0.5	198	$3.2X10^{13}$

※は本発明外

adding MnO<sub>2</sub> of a minute amount so that clearly from a table 2 shows that double or more figures electrical stivity becomes large. Especially, at 0.01 to 1.0wt(s)%, electrical resistivity is large, and -d<sub>31</sub> are large, and MnO<sub>2</sub> tion of this invention is the the best for an actuator, especially the charge of laminating mold piezoelectric-device ber. Moreover, if the addition of MnO<sub>2</sub> exceeds 1.0 % of the weight, it will become remarkable small falling [ of lonT33 and KP ] -d<sub>31</sub> too much.

2) (Example 2) The approach of an example 1 and the same approach created and estimated the sample. The erty of a table 3 and a table 4 is acquired by adding Cr 2O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to O3 three to 0.5 Pb (nickel1/3Nb 2/3) e to 0.15 PbZrO 0.35 PbTiOs. Also when Cr and Fe are added, it turns out that the same effectiveness as Mn is ired.

able 3]

No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量	$\epsilon T_{33}$	K <sub>F</sub>	$-d_{31}(X10^{-12}m/V)$	$\rho (\Omega \cdot c m)$
-----	------------------------------------	-------------------	----------------	-------------------------	---------------------------

※11	0 wt%	6500	0.64	355	$1.1X10^{10}$
17	0.01	6030	0.63	336	$7.1X10^{11}$
18	0.05	5980	0.625	331	$3.5X10^{13}$
19	0.1	5700	0.615	319	$7.9X10^{13}$
20	0.5	5250	0.6	299	$4.6X10^{13}$
21	1.0	4650	0.58	272	$2.2X10^{13}$
※22	1.5	3200	0.49	191	$2.2X10^{13}$

※は本発明外

able 4]

No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量	$\epsilon T_{33}$	K <sub>F</sub>	$-d_{31}(X10^{-12}m/V)$	$\rho (\Omega \cdot c m)$
-----	------------------------------------	-------------------	----------------	-------------------------	---------------------------

※11	0 wt%	6500	0.64	355	$1.1X10^{10}$
23	0.01	6080	0.625	335	$6.6X10^{11}$
24	0.05	5930	0.61	332	$8.6X10^{11}$
25	0.1	5720	0.6	312	$6.6X10^{12}$
26	0.5	5320	0.59	296	$5.1X10^{12}$
27	1.0	4450	0.57	261	$4.1X10^{12}$
※28	1.5	3130	0.505	194	$5.2X10^{12}$

※は本発明外

3]  
ct of the Invention] As explained above, since a piezo-electric distorted constant is large and electrical resistivity is large, this invention is very useful as an actuator, especially a charge of laminating mold piezoelectric-device er.

---

islation done.]

①

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-24917

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49	T	7310-4G		
C 0 1 G 53/00	A	9151-4G		
C 0 4 B 35/00	J	8924-4G		
H 0 1 L 41/187				
		9274-4M	H 0 1 L 41/ 18	1 0 1 F
			審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)	

(21)出願番号 特願平3-176755

(22)出願日 平成3年(1991)7月17日

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 渡辺 純一

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社磁性材料研究所内

(72)発明者 染次 孝博

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社磁性材料研究所内

(72)発明者 渡部 嘉幸

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 大場 充

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【目的】 アクチュエータ、特に積層型圧電素子は一層の厚みが約100μmと薄いため使用される圧電材料の電気抵抗率が小さいと使用中に絶縁破壊してしまうなど信頼性が低いという問題点がある。本発明は、電気抵抗率が大きく、かつ、圧電定数が多いアクチュエータ、特に積層型圧電素子用材料の提供を目的とする。

【構成】  $x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - (1-x-y)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  からなる圧電磁器組成物において、 $0.33 \leq x \leq 0.38$ 、 $0.12 \leq y \leq 0.19$ とし、かつMn, Cr, Feの少なくとも一種をそれぞれ $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して、0.01~1.0重量%含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $x\text{PbTiO}_3\text{-}y\text{PbZrO}_3\text{-(1-x-y)Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  からなる圧電磁器組成物において、 $0.33 \leq x \leq 0.38$ 、 $0.12 \leq y \leq 0.19$ とし、かつMn, Cr, Feの少なくとも一種をそれぞれ $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して、 $0.01 \sim 1.0$ 重量%含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物に関するものであり、特に圧電特性が大であると共に、絶縁性能に優れた圧電磁器組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来圧電磁器組成物としては、チタン酸ジルコン酸鉛を主成分とするものが圧電定数が大であるために、圧電振動子を初めとしてアクチュエータ用の材料として広く利用されている。しかしながらこの系の材料は、焼成時における酸化鉛の蒸発に起因して緻密な焼結体が得にくいこと、モルフォトピック相境界(MPB)近傍において圧電性がチタニウムとジルコニウム組成に依存するため、特性の再現性と均一性を保証しにくいという欠点がある。このような欠点を改良するために、例えばPbの一部を適量のCa, Sr, Mg, Ba等で置換する手段、若しくはLa, Nd, Nb, Ta, Sb, Bi, Th, W等の酸化物を添加する手段がある。前者によれば圧電特性を低下させずに誘電率を大とすることができ、一方後者によれば分極が容易となり圧電定数が増大し、経時変化が小さくなるという利点がある。一方上記チタン酸ジルコン酸鉛の改良と平行してABO<sub>3</sub>型の強誘電体として、A若しくはBの位置に原子価の異なる複数のイオンを持つ複合ペロブスカイト型化合物が数多く発見された。以後この複合ペロブスカイト型化合物との三成分の組成に対する研究開発が精力的に進められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記三成分系の圧電磁器組成物として例えば $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ なる組成のものがある。このような三成分系の圧電磁器組成物の特徴は、前記の成分系の例えば $\text{Pb(Zr,Ti)O}_3$ と比較して、酸化鉛の蒸発が少なく、焼成が容易であると共に、モルフォトピック相境界(MPB)が点から線に拡大し、より広い用途に適合する特性を持つ材料が得られることである。この点において前記 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系の圧電磁器組成物は圧電歪定数(d定数)が極めて大であることから、アクチュエータ素子用の圧電磁器に最適である。しかしながら、前記 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系の圧電磁器組成物は電気抵抗率

が比較的小さく、このため例えば、積層型圧電素子のように一層の厚みが $100\mu\text{m}$ 前後の素子に前記 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系の圧電磁器組成物が使用された場合、印加できる電圧が小さく充分な性能が引き出せない、あるいは使用中に絶縁破壊してしまう等、信頼性が低いという問題があった。

【0004】本発明は上記従来技術に存在する問題点を解決し、圧電特性が大であると共に、電気抵抗率が大でアクチュエータ用材料、特に積層型圧電素子用材料に適した圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題を解決するための手段】上記問題を解決するために、本発明においては、 $x\text{PbTiO}_3\text{-}y\text{PbZrO}_3\text{-(1-x-y)Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ からなる圧電磁器組成物において、 $0.33 \leq x \leq 0.38$ 、 $0.12 \leq y \leq 0.19$ とし、かつMn, Cr, Feの少なくとも一種をそれぞれ $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して、 $0.01 \sim 1.0$ 重量%含有する、という技術的手段を採用した。

## 【0006】

【作用】本発明においては、 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系のモルフォトピック相境界(MPB)付近の組成を選択することで大なる圧電定数を確保し、かつ、酸化マンガ、酸化クロム、酸化鉄の少なくとも一種を適量加えることにより、電気抵抗率の向上を計ることでアクチュエータ用材料に適した圧電磁器組成物を提供することである。

## 【0007】

【実施例】以下、実施例により、本発明の効果を具体的に説明する。

【0008】(実施例1)酸化鉛(PbO)、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化マンガ、 $\text{MnO}_2$ の原料を化学式 $x\text{PbTiO}_3\text{-}y\text{PbZrO}_3\text{-(1-x-y)Pb(Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{+}z\text{wt}\%\text{MnO}_2$ となるように秤量し、これをボールミルで2時間混合した。得られた混合物を仮成形後、空气中において $850^\circ\text{C}$ で2時間仮焼し、更にボールミルで2時間粉碎した。これを造粒後プレス成形により直径 $20\text{mm}$ 長さ $15\text{mm}$ の成形体を作成した。この成形体をアルミナ若しくはマグネシアからなる容器内に密閉した状態で酸素中 $1260^\circ\text{C}$ 5時間の焼結を行った。得られた焼結体を切断、研磨加工により、直径 $16\text{mm}$ 、厚さ $0.8\text{mm}$ の素子にし、両端面にCr-Auからなる電極を形成し、シリコンオイル中において $3\text{kV/mm}$ の直流電圧を印加して分極処理を行った。

【0009】表1は前記化学式において $z=0.05$ とし、 $x$ および $y$ の値を変化させた場合の諸特性を示す。

## 【0010】

## 【表1】



No.	x	y	$\epsilon T_{33}$	$K_F$	$-d_{31}(10^{-12}m/V)$	$\rho (\Omega \cdot cm)$
1	0.33	0.19	3350	0.58	231	$1.1 \times 10^{13}$
2	0.35	0.18	5830	0.625	328	$3.9 \times 10^{13}$
3	0.38	0.15	3480	0.61	247	$4.9 \times 10^{13}$
4	0.35	0.15	6050	0.63	337	$5.1 \times 10^{13}$
5	0.38	0.12	3520	0.605	247	$5.1 \times 10^{13}$
6	0.36	0.12	3250	0.59	233	$2.1 \times 10^{13}$
7	0.35	0.14	6390	0.585	321	$3.2 \times 10^{13}$
※ 8	0.33	0.20	2310	0.59	195	$4.8 \times 10^{13}$
※ 9	0.39	0.11	2050	0.54	168	$9.8 \times 10^{13}$
※ 10	0.28	0.20	4350	0.43	195	$1.0 \times 10^{14}$

※は本発明外表1から明らかなように、No.1~7においては諸特性が大であり、特にNo.4においては圧電歪定数  $d_{31}$  が  $-337 \times 10^{-12} m/V$  を示し、アクチュエータ素子用として最適であることが認められる。なお、No.8~10においては  $d_{31}$  が  $-200 \times 10^{-12} m/V$  以下となり、アクチュエータ素子用としては不適である。すなわち、上記アクチュエータ素子用としては  $0.33 \leq$

$x \leq 0.38$ 、 $0.12 \leq y \leq 0.19$  とすることが好ましい。表2には、 $0.35PbTiO_3-0.15PbZrO_3-0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  に  $MnO_2$  を所定量添加したときの誘電率 ( $\epsilon T_{33}$ )、電気機械結合係数 ( $K_F$ )、圧電歪定数 ( $-d_{31}$ )、電気抵抗率 ( $\rho$ ) を示す。

【0011】

【表2】

No.	$MnO_2$ 添加量	$\epsilon T_{33}$	$K_F$	$-d_{31}(10^{-12}m/V)$	$\rho (\Omega \cdot cm)$
※11	0 wt%	6500	0.64	355	$1.1 \times 10^{10}$
12	0.01	6100	0.635	341	$2.1 \times 10^{12}$
4	0.05	6050	0.63	337	$5.1 \times 10^{13}$
13	0.1	5900	0.625	330	$1.9 \times 10^{14}$
14	0.5	5400	0.62	305	$5.1 \times 10^{13}$
15	1.0	4900	0.59	270	$2.1 \times 10^{13}$
※16	1.5	3300	0.5	198	$3.2 \times 10^{13}$

※は本発明外

表2から明らかなように微量の  $MnO_2$  を添加することにより電気抵抗率が2桁以上大きくなることが判る。特に、本発明の  $MnO_2$  添加量が0.01から1.0wt%では電気抵抗率が大きく、かつ、 $-d_{31}$  が大きくアクチュエータ、特に積層型圧電素子用材料に最適である。また、 $MnO_2$  の添加量が1.0重量%を超えると  $\epsilon T_{33}$ 、 $K_F$  の低下が著しく  $-d_{31}$  が小さくなりすぎる。

【0012】(実施例2)実施例1の方法と同様の方法により、試料を作成し評価した。 $0.35PbTiO_3-0.15PbZrO_3-0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  に  $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  を添加することにより、表3、表4の特性が得られる。 $Cr$ 、 $Fe$  を添加した場合も  $Mn$  と同様の効果が得られることがわかる。

【表3】

5					6
No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量	$\epsilon T_{33}$	K <sub>P</sub>	$-d_{31}(10^{-12} \text{ m/V})$	$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$
※11	0 wt%	6500	0.64	355	$1.1 \times 10^{10}$
17	0.01	6030	0.63	336	$7.1 \times 10^{11}$
18	0.05	5980	0.625	331	$3.5 \times 10^{13}$
19	0.1	5700	0.615	319	$7.9 \times 10^{13}$
20	0.5	5250	0.6	299	$4.6 \times 10^{13}$
21	1.0	4650	0.58	272	$2.2 \times 10^{13}$
※22	1.5	3200	0.49	191	$2.2 \times 10^{13}$

※は本発明外

【表4】

No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量	$\epsilon T_{33}$	K <sub>P</sub>	$-d_{31}(10^{-12} \text{ m/V})$	$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$
※11	0 wt%	6500	0.64	355	$1.1 \times 10^{10}$
23	0.01	6080	0.625	335	$6.6 \times 10^{11}$
24	0.05	5930	0.61	332	$8.6 \times 10^{11}$
25	0.1	5720	0.6	312	$6.6 \times 10^{12}$
26	0.5	5320	0.59	296	$5.1 \times 10^{12}$
27	1.0	4450	0.57	261	$4.1 \times 10^{12}$
※28	1.5	3130	0.505	194	$5.2 \times 10^{12}$

※は本発明外

クチュエータ、特に積層型圧電素子用材料として極めて有用である。

【0013】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、圧電歪定数が大きく、かつ、電気抵抗率も大きいことから、ア

フロントページの続き

(72)発明者 定村 茂  
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
 会社磁性材料研究所内